

zeichnungen „Wasserstoffperoxyd-Additionsverbindungen“ und „Alkohol-Additionsverbindungen“, und Einzelnamen können durch Aneinanderrichten der Namen für die

Bestandteile gebildet werden, z. B. $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 =$ Barium-peroxid-Hydrogenperoxid, $\text{AlCl}_3 \cdot 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} =$ Aluminiumchlorid-Tetraalkohol. Eingegangen am 1. August 1956 [A 752]

Zuschriften

Über die Kristallstrukturen des 1,4-cis-Polybutadiens und des 1,4-cis-Polyisoprens

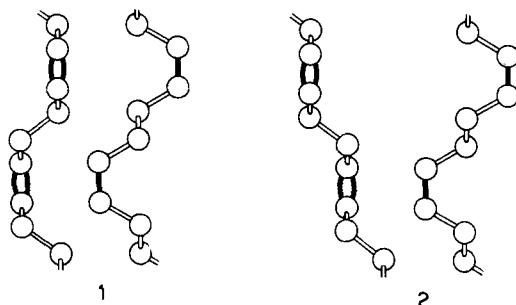
Von Prof. Dr. G. NATA und Dr. P. CORRADINI, Mailand
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico

Wir beschrieben bereits die Strukturen von drei stereoisomeren Polymeren des Butadiens, die des Isomeren mit 1,4-trans- und die der beiden mit 1,2-Verkettung, wovon eines isotaktische und das andere syndiotaktische Struktur besitzt¹⁾. Sie wurden mit Katalysatoren jeweils verschiedener stereospezifischer Aktivität erhalten, die durch Einwirkung von Metallalkylen auf Verbindungen von Zwischenschalenelementen hergestellt wurden. Die Katalysatoren reagieren nach einem Reaktionsmechanismus, dem wir anionischen Charakter zuschreiben.

Wir beschreiben nunmehr die Struktur des Polybutadiens mit 1,4-cis-Verkettung.

Die Polymeren des Butadiens, die auf Grund von Infrarotmessungen als sehr reich an 1,4-cis-Gruppierungen erscheinen, zeigen eine tiefere Schmelztemperatur und eine größere Beweglichkeit der Polymerenketten als die anderen kristallinen Stereoisomere.

Fäden, die um 300–400 % gedehnt und auf –30 °C abgekühlt worden waren, lieferten sehr scharfe charakteristische Faserphotogramme mit zahlreichen Reflexen (etwa 50; vgl. Tab. 1). Die Rekonstruierung der Elementarzelle gelang mit den Methoden des reziproken Gitters. Die Zelle ist monoklin und besitzt die Gitterkonstanten: $a = 4,60 \text{ \AA}$; $b = 9,50 \text{ \AA}$; $c = 8,60 \text{ \AA}$ (Faserachse); $\beta = 109^\circ$. Die unter Zugrundelegung von 4 Monomer-Einheiten in der Elementarzelle berechnete Dichte beträgt 1,01. Diese Elementarzelle enthält zwei Ketten von denen jede aus zwei Monomer-Einheiten besteht. Auf Grund des Prinzips der maximalen Entfernung der Einfachbindungen²⁾ können zwei Kettentypen in Betracht gezogen werden (Bild 1). Von diesen ist der zweite am besten mit dem für die Identitätsperiode gefundenen Wert und mit den anderen Dimensionen der Elementarzelle vereinbar.



Z 356.1

Bild 1. Modelle der betrachteten Kettentypen

Die Kette zeigt ein Symmetriezentrum und eine Gleitspiegellebene, und deshalb zogen wir von den drei auf Grund der Auslösungen (hkl mit $h+k=2n+1$) möglichen Raumgruppen, jene in Erwägung, die alle oben erwähnten Symmetrieelemente aufweist (C_{2h}^6). Diese Raumgruppe wird auch durch die Auslösungen bestätigt.

In jeder Elementarzelle sind zwei Ketten in 000 und $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ enthalten.

Eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell ermittelten Intensitäten findet man, wenn man den Kohlenstoff-Atome die folgenden Koordinaten zuordnet:

	x	y	z
(CH ₂)	0,094	0,000	0,094
(CH)	0,041	0,133	0,184

Die sich ergebende Raumpackung der Moleküle zeigt Bild 2. Beim Vergleich der Struktur des 1,4-cis-Polybutadiens mit allen anderen bekannten kristallinen Polymeren, die in der Kette eine Gleitspiegellebene enthalten (syndiotaktisches 1,2-Polybutadien,

Polyvinylchlorid, 1,4-cis-Polyisopren, Polyvinylalkohol)³⁾, kann man bemerkenswerte Analogien in der Art der Packung der Polymerenketten in den erwähnten Gleitspiegellebenen bemerken.

hkl	d _{ber}	d _{bcob}	I _{ber}	I _{bcob}
020	4,75	4,75	79	ms
110	3,97	3,98	262	s
200	2,17	2,18	12	sch
111	4,10	4,07	91	ms
021	4,10	—	—	—
111	3,20	3,22	19	msch
131	2,59	—	4	ssch
131	2,31	—	3	ssch
112	3,42	3,35	18	msch
022	3,10	3,10	8	sch
112	2,50	2,51	9	sch
132	2,39	2,36	18	msch
222	2,04	2,04	14	sch
042	2,05	—	—	—
040	2,05	2,04	10	sch

Für alle nicht beobachteten Reflexe $I_{ber} \leq 3$
Tabelle 1

Man sieht außerdem, daß sich die so erhaltenen Schichten von Molekülen untereinander in der Weise packen, daß der zur Verfügung stehende Raum besser ausgenutzt wird, d. h. daß jede Kette eine möglichst große Anzahl von benachbarten Ketten besitzt.

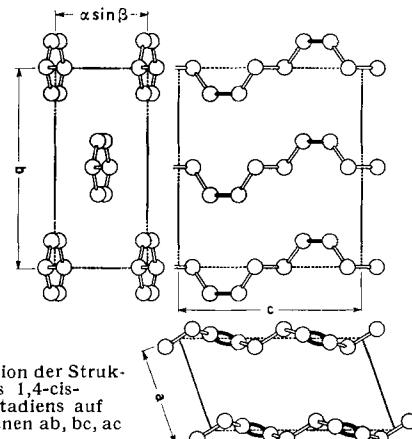


Bild 2.
Projektion der Struktur des 1,4-cis-Polybutadiens auf die Ebenen ab, bc, ac

Besonders interessant ist es, die von uns gefundene Struktur des 1,4-cis-Polybutadiens mit der von Nyburg für das cis-Polyisopren vorgeschlagenen zu vergleichen. Wir nehmen an, daß diese Struktur derart interpretiert werden muß, daß die Entfernung zwischen Atomen verschiedener Ketten nicht kleiner als die von uns für die Ketten des Polybutadiens gefundenen sind.

Nyburg fand, daß eine Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell gefundenen Intensitäten im cis-Polyisopren nur unter der Voraussetzung eintritt, daß in der Elementarzelle entweder die von der Raumgruppe (die infolge der Anwesenheit einer Spiegellebene mit einer Gleitung von c normal zu b und in Anbetracht der Tatsache, daß alle Achsen bei 90° liegen, in P bea umgewechselt werden muß) vorgesehenen oder die entsprechenden, bezüglich der Ebene $y = \frac{1}{2}$ spiegelbildlichen Moleküle in statistischer Verteilung vorliegen.

Wir behaupten, daß eine analoge Übereinstimmung erhalten wird, wenn man annimmt, daß sich nicht die einzelnen Ketten untereinander, sondern längs der Achse b aufeinanderfolgende Schichten von Ketten in statistischer Weise parallel oder antiparallel anordnen. Auf eine Schicht von Molekülen der Typs A–B–A–B kann daher, wie man aus Bild 3 ersieht, eine Schicht C–D–C–D oder, nach Belieben, C'–D'–C'–D' folgen; eine Verteilung ABA'B, wie sie Nyburg annimmt, ist dagegen unwahrscheinlich.

¹⁾ G. Natta u. P. Corradini, Rend. Acc. Naz. Lincei, 19, 229 [1955]; G. Natta, P. Corradini, L. Porri u. D. Moreno, ebenda im Druck [1956].
²⁾ C. W. Bunn, Proc. Roy. Soc. [London] A 180, 40 [1942].
³⁾ G. Natta u. P. Corradini, J. polymer Sci. 20, 251 [1956]; S. C. Nyburg, Acta Crystallogr. 7, 385 [1954].

Während man nach der Hypothese von Nyburg zwischen gewissen Kohlenstoff-Atomen benachbarter Molekülen Abstände von 3,1 Å hat, ergeben sich nach unserer Hypothese zwischen Kohlenstoff-Atomen benachbarter Molekülen Abstände, die nicht kleiner sind als 3,8 Å, wie es beim 1,4-cis-Polybutadien der Fall ist.

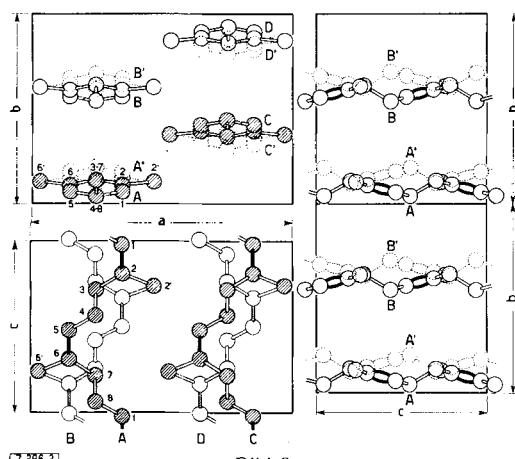


Bild 3

Projektion der Nyburgschen Struktur des 1,4-cis-Polyisoprens auf die Ebenen ab, bc, ac, gemäß unserer Interpretierung der statistischen Packung der längs der Achse b aufeinanderfolgenden Schichten von Ketten

Die Struktur analogie zwischen cis-Polybutadien und cis-Polyisopren erscheint auf diese Art bemerkenswert, sowohl was die Konfiguration der Kette als auch was die Raumpackung der Moleküle anbetrifft. Eingegangen am 13. September 1956 [Z 386]

1,8,15-Triazacyclo-heneicosan

Von Prof. Dr.-Ing. H. ZAHN und Dipl.-Chem. H. SPOOR

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

1,8,15-Triazacyclo-heneicosan (I), das Reduktionsprodukt des cyclischen Triamids der ϵ -Aminocapronsäure, erhielten wir wie folgt: Eingedampfter technischer Heißwasserextrakt von Polycaprolactam wurde durch Vakuumdestillation bei 130 °C/0,5 mm von der Hauptmenge Caprolactam befreit und der Rückstand (etwa 10 %) mit LiAlH₄ reduziert¹⁾. Aus dem Reduktionsprodukt entfernte man zunächst das Azacycloheptan und 1,8-Diazacyclotetradecan¹⁾ bei 120 °C/0,5 mm. Die neue Verbindung ging bei 140 °C/0,5 mm über. Nach nochmaliger Fraktionierung von I durch Kurzwegdestillation wurde die Mittelfaktion in einem kleinen Soxhlet mit Äther extrahiert und eine stark übersättigte Lösung gewonnen, aus der beim Stehen im Kühlschrank das Monohydrat von I mit dem Fp 42 °C ausfiel. Entzieht man dem Hydrat das Wasser in der Trockenpistole über KOH, dann bleibt das Triamin bei Zimmertemperatur flüssig, um erst beim Stehen an feuchter Luft wieder Wasser aufzunehmen und fest zu werden. Die Konstitution wurde durch potentiometrische Titration, Analyse, Molgewichtsbestimmung und Darstellung von Derivaten bewiesen, die wesentlichen Röntgenreflexe (Langperiode = 10,6 Å) bestimmt.

Derivate von I: Tripikrat (Fp 166 °C), Tris-(2,4-dinitrophenyl)-Verbindung (Fp 61 °C, Absorpt. max. 386 m μ , ϵ = 50000), Tribenzoyl-Derivat (nicht krist.).

Aus dem Rückstand des Reduktionsproduktes (s. o.) wurde durch fraktionierte Molekulardestillation bei 140 °C/10⁻⁴ mm, Reinigung durch Entwickeln in einer Al₂O₃-Säule (mit Benzal-Äthanol) und Umkristallisieren aus Äther eine Substanz isoliert, bei der es sich um das Reduktionsprodukt des cyclischen Pentader Hexa-amids der ϵ -Aminocapronsäure handelt. Auch dieses cyclische Amin kristallisiert mit Wasser (Fp 46 °C). Die Röntgenreflexe wurden gemessen (Langperiode = 22,3 Å).

Die durch Reduktion der cyclischen Amide der ϵ -Aminocapronsäure entstandenen cyclischen Amine lassen sich am absteigenden Papierchromatogramm mit SBA²⁾ als Lösungsmittel weitgehend trennen. Am weitesten wandert das Monomere, dann folgen die höheren Glieder in der Reihefolge ihrer Ringgrößen. Di- und Trimeres trennen nur bei einer Laufzeit von mindestens 4 Tagen auf. Kennt man die Lage der Flecken, so kann man nach einer Methode ähnlich der von R. A. Boissonnas³⁾ zur Bestimmung

¹⁾ H. Zahn u. H. Spoor, Chem. Ber. 89, 1296 [1956].
²⁾ 75 Teile Sekundärbutanol, 15 Teile Ameisensäure, 10 Teile Wasser.
³⁾ Helv. chim. Acta 33, 1975 [1950].

von Aminosäuren angegebene, durch Kolorimetrie die einzelnen Komponenten eines Gemisches quantitativ bestimmen. Man bringt die ausgeschnittenen Papierstücke in ein Reagensglas, übergießt mit 5 ml Reagenslösung (5 g Ninhydrin + 0,5 g SnCl₂ in 500 ml Methylglycol + 250 ml 1n NaOH + 250 ml 2n Essigsäure), erhitzt 1 h im siedenden Wasserbad auf 100 °C, kühlt ab, verdünnt mit 5 ml Propanol-Wasser 1:1 und filtriert in die Meßküvetten. Das Absorptionsmaximum der roten Lösungen liegt bei etwa 390 m μ . Zur Bestimmung der Extinktion eignet sich besonders eine Schulter der Kurve zwischen 450 und 480 m μ . Die Vergleichslösungen gewinnt man durch Auftragen bekannter Mengen Vergleichssubstanz auf ein Chromatogramm und Fluorieren der Flecken wie oben. Die Fehlerbreite beträgt bei Verwendung von etwa 0,3 mg Substanz \pm 10 %.

Die cyclischen Oligamide eines Caprolactam-Polymerisates kann man somit bestimmen, indem man den eingedampften Heißwasserextrakt mit LiAlH₄ reduziert, eine Lösung bekannter Gesamtkonzentration des Reduktionsgemisches herstellt und chromatographisch wie beschrieben verfährt. Experimentelle Einzelheiten werden an anderer Stelle beschrieben.

Eingegangen am 17. August 1956 [Z 381]

N,N'-Diacetyl-histamin

Von Dr. H. A. STAAB

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Heidelberg, Institut für Chemie

Bei der Acetylierung des Histamins mit Essigsäureanhydrid entsteht nur ein Monoacetyl-histamin, das die Acetyl-Gruppe in der Seitenkette trägt und das von H. Tabor und E. Mosettig¹⁾ als pharmakologisch unwirksames Umwandlungsprodukt des Histamins im tierischen Organismus aufgefunden wurde. Das N,N'-Diacetylhistamin (I), bei dem eine zweite Acetyl-Gruppe an ein N-Atom des Imidazol-Ringes gebunden ist, war bisher nicht bekannt. Für diese Verbindung war nach unseren Untersuchungen über reaktionsfähige N-Acyl-Derivate Stickstoff-haltiger Heterocyclen^{2,3)} zu erwarten, daß die Kern-Acetyl-Gruppe hydrolytisch und aminolytisch sehr leicht abgespalten wird.

Zur Synthese von I wurde das gut getrocknete Ag-Salz des Monoacetyl-histamins, das aus letzterem durch Umsetzung mit AgNO₃ in wäßrig-methanolischer Lösung erhalten worden war, 20 h bei Zimmertemperatur in getrocknetem Tetrahydrofuran mit der äquimolaren Menge Acetylchlorid geschüttelt. Aus trockenem Benzol wurden weiße Prismen vom Fp 113 °C erhalten. Das IR-Spektrum zeigt neben der normal gelegenen C=O-Bande der CH₃-CO-NH-Gruppierung (\sim 1670 cm⁻¹) eine zweite C=O-Bande bei 1745 cm⁻¹, deren ungewöhnlich kurzwellige Lage nach unseren früheren Untersuchungen^{2,4)} allgemein für reaktionsfähige N-Acetyl-Verbindungen charakteristisch ist. In der Tat wird die Kern-Acetyl-Gruppe schon bei Zimmertemperatur durch Leitfähigkeitswasser außerordentlich schnell abgespalten. Die spektroskopisch ermittelte Halbwertszeit beträgt unter den genannten Bedingungen 95 \pm 3 min. Die reaktionsfähige Acetyl-Gruppe von I läßt sich in wasserfreien Lösungsmitteln quantitativ auf NH₂-Gruppen und alkoholische OH-Gruppen übertragen.

Am isolierten Meerschweinchendarm bewirkt I nach Inkubation mit 10⁻⁴ m Cholin (in Tyrode-Lösung) noch in einer Verdünnung von 1:500000 Kontraktionen, die auf die Acetylierung von Cholin zu Acetylcholin zurückzuführen sind. — Im Gegensatz zu den früher von uns untersuchten reaktionsfähigen N-Acyl-Heterocyclen handelt es sich bei I um eine Verbindung, deren intermediares Auftreten in der Natur möglich ist und deren Mitwirkung bei biologischen Transacetylierungen nicht ausgeschlossen erscheint⁵⁾. Eine Imidazol-acetylase, die Imidazol-Verbindungen in Gegenwart von Coenzym A und Phospho-transacetylase durch Acetylphosphat kern-acetyliert, wurde 1953 in Extrakten von Clostridium kluyveri nachgewiesen⁶⁾.

Über die Synthese verwandter Verbindungen und über die pharmakologischen Eigenschaften dieser Verbindungsgruppe wird an anderer Stelle berichtet.

Eingegangen am 1. September 1956 [Z 383]

- ¹⁾ H. Tabor u. E. Mosettig, J. biol. Chemistry 180, 703 [1949].
- ²⁾ H. A. Staab, Chem. Ber. 89, 1927 [1956].
- ³⁾ H. A. Staab, ebenda 89, 2088 [1956].
- ⁴⁾ Vgl. W. Otting, ebenda 89, 1940 [1956].
- ⁵⁾ Vgl. hierzu Th. Wieland u. G. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 580, 159 [1953].
- ⁶⁾ E. R. Stadtman u. F. H. White jr., J. Amer. chem. Soc. 75, 2022 [1953].